

11



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 199 25 197 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 22 B 1/242  
C 22 B 1/14

21 Aktenzeichen: 199 25 197.5  
22 Anmeldetag: 26. 5. 99  
43 Offenlegungstag: 9. 12. 99

DE 199 25 197 A 1

30 Unionspriorität:  
169199 01. 06. 98 JP  
71 Anmelder:  
Mold Research Co., Ltd., Otsu, Shiga, JP  
74 Vertreter:  
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 10707 Berlin

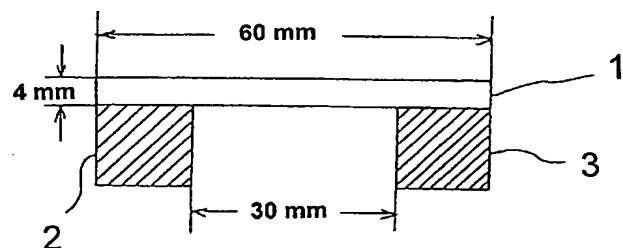
72 Erfinder:  
Kankawa, Yoshimitsu, Otsu, Shiga, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Spritzgußfähige Metallpulverzusammensetzung und Spritzguß- und Sinterverfahren unter Verwendung einer derartigen Zusammensetzung

57 Eine spritzgießfähige Metallpulverzusammensetzung, welche keine Entbindeverformung bewirkt, wird erhalten. Diese Zusammensetzung besteht aus einem Metallpulver und einem organischen Bindemittel. Die Komponenten, welche das organische Bindemittel bilden, sind:  
a. Polyoxymethylen mit einer Vikat-Erweichungstemperatur  $A \geq 150^{\circ}\text{C}$ ,  
b. Polypropylen mit einer Vikat-Erweichungstemperatur  $B \geq 130^{\circ}\text{C}$ ,  
c. eine organische Verbindung, deren Viskosität bei der Vikat-Erweichungstemperatur A nicht mehr als 200 mPa's beträgt, und  
d. ein thermoplastisches Harz, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht höher als B ist.



DE 199 25 197 A 1

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Technik zum Herstellen eines nach einem Spritzgußverfahren geformten Körpers aus Metallpulver und kann zum Herstellen eines gesinterten Produkts aus dem geformten Körper, und insbesondere bezieht sie sich auf die chemische Aufbereitung eines organischen Bindemittels, das bei einem derartigen Spritzgußverfahren verwendet wird.

In den letzten Jahren wurde zur Formung von Metallprodukten mit komplizierter Gestalt ein Spritzgußverfahren verwendet. Dieses Spritzgußverfahren umfaßt die Schritte des Hinzufügens verschiedener organischer Verbindungen und thermoplastischer Harze zu einem Metallpulver, um diesem eine Fließfähigkeit zu verleihen, des Erwärmsens und Knetens der Mischung, des Spritzgießens von dieser als einem Rohmaterial für die Formung, und des Entbindens und Sinterns des geformten Körpers, wodurch ein gesintertes Produkt erhalten wird. Für spritzgußfähige Zusammensetzungen, welche bisher verwendet wurden, insbesondere spritzgußfähige Zusammensetzungen, die Metallpulver verwenden, wurden in den meisten Fällen von Polyäthylen, Polypropylen, Metacrylsäureester-Copolymeren und Äthylenvinylacetat-Copolymer als Verbindungen mit hohem Molekulargewicht und Paraffin, Karnaubawachs usw. als Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht Gebrauch gemacht, um Bindemittel zu erhalten.

Wenn diese verwendet werden, ist jedoch, da der Prozentsatz des Entbindens niedrig ist, wenn nicht die thermische Entbindungstemperatur hoch ist, der Nachteil gegeben, daß der restliche Kohlenstoffgehalt des gesinterten Körpers hoch ist. Da weiterhin die thermische Verformungstemperatur eines als Bindemittel verwendeten Harzes niedrig ist, besteht der andere Nachteil, daß die Verformung, welche während des thermischen Entbindens auftritt, groß ist. Weiterhin ist der Wirkungsgrad gering, da das Entbinden und das Sintern in verschiedenen Öfen durchgeführt werden.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen gesinterten Körper zu schaffen, welcher keine Defekte aufweist, durch Verwenden einer spritzgußfähigen Zusammensetzung, welche ein hohes thermisches Zersetzungsvermögen aufweist und welche kaum eine thermische Entbindungsverformung bewirkt während des Erwärmsens in einem Metallpulver-Spritzgußverfahren, wodurch in großem Maße die für das herkömmliche thermische Entbinden und Sintern benötigte Zeit reduziert wird.

Gemäß der Erfindung wird die obige Aufgabe dadurch gelöst, daß bei einem Verfahren, bei welchem eine Mischung eines Metallpulvers und eines organischen Bindemittels als ein Ausgangsmaterial verwendet und dann einem Spritzgußvorgang unterzogen wird, und der geformte Körper dann entbunden und gesintert wird, um ein beabsichtigtes Produkt zu ergeben, die Komponenten des organischen Bindemittels für das Metallpulver sind: (a) Polyoxymethylen, (b) Polypropylen, (c) eine organische Verbindung, dessen Viskosität bei der Vikat-Erweichungstemperatur des Polyoxymethylens gleich 200 mPa · s oder weniger ist, und (d) ein thermoplastisches Harz, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht höher ist als die Vikat-Erweichungstemperatur des Polyoxymethylens, wodurch das Problem gelöst wird.

D.h., gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Substanz, die zusammengesetzt ist aus einem Polypropylen, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht geringer als 150°C ist, einem Polypropylen, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht geringer als 130°C ist, einem organischen Bindemittel, dessen Viskosität bei der Vikat-Erweichungstemperatur des Polyoxymethylens nicht größer als 200 mPa · s ist, und einem thermoplastischen Harz, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht höher als die des Polypropylens, als ein Bindemittel zu einem Metallpulver hinzugefügt, die Mischung dann dem Spritzgußverfahren unterzogen, der hierdurch erhaltene geformte Körper direkt in einen Sinterofen eingebracht, in welchem er auf eine Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 5 bis 150°C/h zwischen Behandlungstemperaturen von 50 und 600°C und bei Drücken von 0,1 bis 500 Torr erwärmt wird, die Temperatur dann für eine weitere Erwärmung mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 50 bis 400°C/h bis zu einer maximalen Temperatur von etwa 1500°C erhöht, wodurch ein gesintert Metallkörper in kurzer Zeit erhalten wird, welcher keine Defekte wie eine Verformung, Blasen und Risse aufweist und dessen restlicher Kohlenstoffgehalt des Bindemittels sehr gering ist.

Bei der vorliegenden Erfindung ist das als die organische Bindemittelkomponente (a) verwendete Polyoxymethylen eine unerläßliche Substanz dahingehend, daß es die Festigkeit des geformten Körpers erhöht, eine Verformung des geformten Körpers verhindert, welche beim Sintern bei Temperaturen von nicht mehr als 600°C auftritt, und nach dem Sintern nicht übrig bleibt. Mit anderen Worten, die charakteristische Eigenschaft dieser Komponente, deren Vikat-Erweichungstemperatur nicht niedriger als 150°C ist und welche nicht während des thermischen Spaltens übrig bleibt, kann kaum in irgendeiner Substanz mit Ausnahme von Polyoxymethyl gefunden werden. Wenn die Menge von hinzugefügtem Polyoxymethylen weniger als 5 vol% ist, ist die Festigkeit des geformten Körpers niedrig, und die Verformung bei Temperaturen von nicht mehr als 600°C beim Sintern nimmt zu. Wenn die Menge von hinzugefügtem Polyoxymethylen 20 vol% übersteigt, muß die Spritzguß-Temperatur erhöht werden, wobei die Neigung auftritt, Defekte in dem geformten Körper zu erzeugen. Weiterhin führt ein kräftiges thermisches Spalten bei Temperaturen von nicht mehr als 600°C beim Sintern zu Rissen und Blasen. Wenn die Vikat-Erweichungstemperatur des verwendeten Polyoxymethylens niedriger als 150°C ist, verformt sich der geformte Körper in einem Temperaturbereich von nicht mehr als 600°C beim Sintern.

Das als die Komponente (b) des organischen Binders nach der Erfindung verwendete Polypropylen verleiht dem geformten Körper Zähigkeit und verhindert ein Spalten während des Sinterns und eine Trennung von hinzugefügten Verbindungen mit niedrigem Schmelzpunkt. Dieses Harz hat auch ein charakteristisches Merkmal, derart, daß es nach dem Sintern nicht übrig bleibt. Eine ähnliche Eigenschaft wird bei Polyäthylen und Äthylenvinylacetat-Copolymer gefunden, aber ihre Vikat-Erweichungstemperaturen sind nicht höher als 130°C, so daß sie nicht verwendet werden können. Wenn die Menge von hinzuzufügendem Polypropylen weniger als 10 vol% ist, findet ein Ausschwitzen von Wachs in einem großen Ausmaß während des Formens statt, was zu Defekten in dem gesinterten Körper führt. Wenn weiterhin die Menge von hinzuzufügendem Polypropylen 40 vol% überschreitet, wird die Verformung des geformten Körpers bei nicht mehr als 600°C während des Sinterns größer. Wenn die Vikat-Erweichungstemperatur des verwendeten Polypropylens geringer als 130°C ist, verformt sich der geformte Körper in einem Temperaturbereich von nicht mehr als 600°C beim Sintern.

Wenn weiterhin eine organische Verbindung, welche die Komponente (c) ist, deren Viskosität bei der Vikat-Erweichungstemperatur des Polyoxymethylens nicht mehr als 200 mPa · s ist, verwendet wird, tritt sie zu der Oberfläche des

geformten Körpers aus und verhindert, daß der geformte Körper sich bei Temperaturen von nicht mehr als 600°C beim Sintern verformt, reißt und Blasen bildet. Wenn eine organische Verbindung verwendet wird, deren Viskosität in den Temperaturbereich der Vikat-Erweichungstemperatur des Polyoxymethylens mehr als 200 mPa · s ist, wird das Aus-

schwitzen von Wachs aus dem geformten Körper in einem Temperaturbereich von nicht mehr als 600°C beim Sintern selten gefunden, so daß Mängel wie Risse und Blasen in dem gesinterten Körper auftreten.

Hinsichtlich einer organischen Verbindung (Komponente c) bei der vorliegenden Erfindung wird Gebrauch gemacht von einer oder mehreren Substanzen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fettsäureestern, Fettsäureamiden, Phthalsäureestern, Paraffin, Mikrokristallinwachs, Polyäthylenwachs, Polypropylenwachs, Karnaubawachs, Montanwachs, Urethanwachs, Maleinsäureanhydrid-Denaturierungswachs und Polyglykolverbindungen. Wenn die Menge der hinzugefügten organischen Verbindung geringer als 40 vol%, nimmt die Fließfähigkeit während des Formens ab, wodurch Brüche oder Risse in dem geformten Körper bewirkt werden. Wenn weiterhin die hinzuzufügende Menge 89 vol% überschreitet, besteht die Neigung, daß sich Grate auf einem geformten Körper bilden, wodurch dessen Festigkeit abnimmt.

Schließlich verleiht das Hinzufügen eines thermoplastischen Harzes wie der Komponente (d), deren Vikat-Erweichungstemperatur nicht höher als die des Polypropylens (b) ist, dem geformten Körper eine Geschmeidigkeit, wodurch verhindert wird, daß Defekte wie Schweißstellen und Luftblasen während des Formens auftreten. Wenn die Menge des hinzugefügten thermoplastischen Harzes (d) geringer ist als 5 vol%, führt dies zu einer Erhöhung der Viskosität des geformten Körpers und zur Erzeugung von Defekten wie Schweißstellen und Luftblasen während des Formens. Wenn weiterhin die Menge des hinzugefügten thermoplastischen Harzes (b) 30 vol% überschreitet, ist der geformte Körper geschmeidig und seine Verformung bei einer Temperatur, die nicht höher als 600°C während des Sinterns ist, wird verstärkt. Hinsichtlich dieses thermoplastischen Harzes (d) kann Gebrauch gemacht werden von einer oder mehreren Substanzen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyäthylen, einem amorphen Polyolefin, Äthylenvinylacetat-Copolymer, Acrylharz, Polyvinyl-Butyralharz und Glycidyl-Metacrylatharz.

Wenn die Summe der Komponenten (a), (b), (c) und (d) des organischen Bindemittels nach der vorliegenden Erfindung weniger als 30 vol% relativ zu dem Metallpulver beträgt, hat der geformte Körper die Neigung, spröde zu sein. Wenn weiterhin die Summe der Komponenten (a), (b), (c) und (d) des organischen Bindemittels nach der vorliegenden Erfindung 60 vol% überschreitet, hat der geformte Körper die Neigung, sich in einem Temperaturbereich von nicht mehr als 600°C beim Sintern zu verformen.

Um eine spritzgußfähige Zusammensetzung vorzubereiten, wird ein organisches Bindemittel bestehend aus den Komponenten (a), (b), (c) und (d) zusammen mit einem Metallpulver geknetet unter Verwendung einer schubweise oder kontinuierlich arbeitenden Knetmaschine, und die Mischung wird in wenige Millimeter pulverisiert, einem Spritzgußvorgang unterzogen, gesintert unter Verwendung eines Sinterofens allein ohne einen Entbindungssofen, nachbehandelt, falls erforderlich, wodurch ein Produkt erhalten wird. Beim Sintern des geformten Körpers wird der Druck bei einer Temperatur zwischen 50°C und 600°C auf 0,1 bis 500 Torr eingestellt, wodurch die hinzugefügte organische Verbindung (c) zu der Oberfläche des geformten Körpers entweicht und verdampft. Wenn der Druck geringer als 0,1 Torr ist, verdampft die organische Verbindung (c), bevor sie zu der Oberfläche des geformten Körpers entweicht, so daß sie Risse oder Blasen in dem geformten Körper bewirkt. Wenn der Druck 500 Torr überschreitet, entweicht die organische Verbindung (c) kaum und die ungenügende Entfernung der organischen Verbindung (c) aus dem geformten Körper bewirkt Brüche oder Blasen in dem geformten Körper während des thermischen Spaltens des Polyoxymethylens (a), Polypropylens (b) und des thermoplastischen Harzes (d).

Bezüglich der Metallpulver, die für die vorliegende Erfindung verwendet werden, können Pulver aus rostfreiem Stahl, Eisenmaterial, Titan, Kupfer, Nickel usw. genannt werden. Die durchschnittliche Teilchengröße von zu verwendenden Metallpulvern beträgt vorzugsweise 1 bis 30 µm. Wenn die Teilchengröße des Metallpulvers nicht größer als 1 µm ist, muß eine größere Menge des für die Formung erforderlichen Bindemittels verwendet werden, wodurch die Tendenz besteht, daß Defekte wie Verformung, Risse und Blasen während des Entbindens erzeugt werden. Wenn weiterhin die durchschnittliche Teilchengröße nicht kleiner als 30 µm ist, besteht die Neigung, daß das Pulver und das Bindemittel sich während des Formens trennen und die Dichte ist nach dem Sintern geringer, so daß die Festigkeit des erhaltenen gesinterten Körpers ebenfalls geringer ist.

Die obige Zusammensetzung nach der Erfindung wird einem Spritzgußvorgang unterzogen, der erhärtete geformte Körper wird direkt in einen Sinterofen eingebracht, in welchem er bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 5 bis 150°C/h zwischen Verarbeitungstemperaturen von 50 bis 600°C bei einem Druck von 0,1 bis 500 Torr erwärmt wird, die Temperatur dann mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 50 bis 400°C/h angehoben, so daß er bei 900 bis 1500°C gesintert wird, wodurch ein gesintert Körper ohne Defekte wie Verformung, Blasen und Rissen und sehr wenig restlichem Kohlenstoff von dem Bindemittel in kurzer Zeit erhalten werden kann. In diesem Fall wird, wenn die Sinter-temperatur nicht höher als 900°C ist, der gesinterte Körper nicht ausreichend dicht. Wenn die maximale Temperatur 1500°C überschreitet, besteht die Gefahr, daß der geformte Körper geschmolzen wird; Sorgfalt sollte angewendet werden.

Fig. 1 ist eine schematische Ansicht, welche zeigt, wie ein geformter Körper in einen Ofen eingebracht wird.

Die Erfindung wird nun genauer beschrieben mit Bezug auf Ausführungsbeispiele von dieser und vergleichende Beispiele, aber die Erfindung ist hierauf nicht beschränkt.

#### Beispiel 1

Zuerst wurden Polyoxymethylen und Polypropylen in einen Druckknetter getan und bei 160°C geschmolzen. Danach wurden SUS316L-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: 10 µm), Paraffin (Schmelzpunkt 63°C), Polypropylen und Polyvinylbutyral in den Knetter eingebracht und während 40 Minuten geknetet. Der geknetete Körper wurde herausgenommen und pulverisiert, um eine formbare Zusammensetzung zu erhalten. Dann wurde diese bei einer Formungstemperatur von 150°C einem Spritzgießvorgang unterzogen, um einen geformten Körper zu erhalten, welcher 4 mm dick, 10 mm breit und 60 mm lang war.

# DE 199 25 197 A 1

## Formbare Zusammensetzung

SUS316L-Pulver	100 Gewichtsteile
Gesamte Menge an Bindemittel	7,8 Gewichtsteile

5

## Bindemittelaufbereitung

Polyoxymethylen (Vikat-Erweichungstemperatur 157°C)	10,0 vol%
10 Polypropylen (Vikat-Erweichungstemperatur 150°C)	20,0 vol%
Paraffinwachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	40,0 vol%
Polypropylenwachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	10,0 vol%
15 Polyvinylbutyral (Vikat-Erweichungstemperatur: nicht höher als 80°C)	20,0 vol%

## Beispiel 2

- 20 Zuerst wurden Polyoxymethylen und Polypropylen in einen Druckknetter getan und bei 160°C geschmolzen. Danach wurden SUS316L-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: 12 µm), Paraffinwachs (Schmelzpunkt 46°C), Karnaubawachs und Polybutyl-Metacrylat in den Knetter getan und während 40 Minuten geknetet. Der geknetete Körper wurde herausgenommen und pulverisiert, um eine formbare Zusammensetzung zu erhalten. Dann wurde diese bei einer Formungstemperatur von 170°C einem Spritzgießvorgang unterzogen, um einen geformten Körper zu erhalten, welcher
- 25 4 mm dick, 10 mm breit und 60 mm lang war.

## Formbare Zusammensetzung

SUS304-Pulver	100 Gewichtsteile
30 Gesamtmenge an Bindemittel	7,8 Gewichtsteile

## Bindemittelaufbereitung

35 Polyoxymethylen (Vikat-Erweichungstemperatur 157°C)	20,0 vol%
Polypropylen (Vikat-Erweichungstemperatur 150°C)	20,0 vol%
Paraffinwachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	40,0 vol%
40 Karnaubawachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	10,0 vol%
Polybutyl-Methacrylat (Vikat-Erweichungstemperatur: nicht höher als 80°C)	10,0 vol%

## Beispiel 3

- 45 Zuerst wurden Polyoxymethylen und Polypropylen in einen Druckknetter getan und bei 160°C geschmolzen. Danach wurden 8% Eisen-Nickel-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: 8 µm), Glycidyl-Methacrylat, Paraffinwachs (Schmelzpunkt 63°C) und Urethanwachs in den Knetter eingebracht und während 40 Minuten geknetet. Der geknetete Körper wurde herausgenommen und pulverisiert, um eine formbare Zusammensetzung zu erhalten. Dann wurde diese
- 50 bei einer Formungstemperatur von 160°C einem Spritzgießvorgang unterzogen, um einen geformten Körper zu erhalten, welcher 4 mm dick, 10 mm breit und 60 mm lang war.

## Formbare Zusammensetzung

55 2% Eisen-Nickel-Pulver	100 Gewichtsteile
Gesamtmenge an Bindemitteln	7,0 Gewichtsteile

## Bindemittelaufbereitung

60 Polyoxymethylen (Vikat-Erweichungstemperatur 157°C)	10,0 vol%
Polypropylen (Vikat-Erweichungstemperatur 150°C)	20,0 vol%
Paraffinwachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	45,0 vol%
65 Karnaubawachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	15,0 vol%
Glycidyl-Methacrylat (Vikat-Erweichungstemperatur: nicht höher als 100°C)	10,0 vol%

# DE 199 25 197 A 1

## Vergleichsbeispiel 1

Wie bei den Beispielen 1 bis 3 wurden zuerst Äthylenvinylacetat-Copolymer, welches ein thermoplastisches Harz ist, Polystyrol und Polybutyl-Methacrylat in einen Druckknetter getan, in welchem sie bei 160°C geschmolzen wurden. Danach wurde SUS316L-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: 10 µm) und Paraffinwachs (Schmelzpunkt 46°C) in den Knetter eingebracht und während 40 Minuten geknetet. Der geknetete Körper wurde herausgenommen und pulverisiert, um eine formbare Zusammensetzung zu erhalten. Dann wurde diese bei einer Formungstemperatur von 140°C einem Spritzgießvorgang unterzogen, um einen geformten Körper zu erhalten, welcher 4 mm dick, 10 mm breit und 60 mm lang war.

### Formbare Zusammensetzung

SUS316L-Pulver	100 Gewichtsteile	
Gesamte Menge an Bindemittel	7,8 Gewichtsteile	15

### Bindemittelaufbereitung

Äthylenvinylacetat-Copolymer (Vikat-Erweichungstemperatur 157°C)	20,0 vol%	
Polystyrol (Vikat-Erweichungstemperatur 120°C)	15,0 vol%	20
Polybutyl-Methacrylat (Vikat-Erweichungstemperatur nicht höher als 80°C)	15 vol%	
Paraffinwachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	50,0 vol%	

## Vergleichsbeispiel 2

Zuerst wurden Äthylenvinylacetat-Copolymer, welches ein thermoplastisches Harz ist, und ein Polyäthylen hoher Dichte in einen Druckknetter getan, in welchem sie bei 160°C geschmolzen wurden. Danach wurden SUS316L-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: 10 µm) und Paraffinwachs (Schmelzpunkt 46°C) in den Knetter eingebracht und während 40 Minuten geknetet. Der geknetete Körper wurde herausgenommen und pulverisiert, um eine formbare Zusammensetzung zu erhalten. Dann wurde diese bei einer Formungstemperatur von 140°C einem Spritzgießvorgang unterzogen, um einen geformten Körper zu erhalten, der 4 mm dick, 10 mm breit und 60 mm lang war.

### Formbare Zusammensetzung

SUS316L-Pulver	100 Gewichtsteile	
Gesamtmenge an Bindemittel	7,8 Gewichtsteile	40

### Bindemittelaufbereitung

Äthylenvinylacetat-Copolymer (Vikat-Erweichungstemperatur 57°C)	25,0 vol%	
Hochdichtes Polyäthylen	25,0 vol%	
Paraffinwachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	50,0 vol%	45

## Vergleichsbeispiel 3

Zuerst wurden Polyoxymethylen und Polypropylen in einen Druckknetter getan und bei 160°C geschmolzen. Danach wurden SUS316L-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: 10 µm), Paraffinwachs (Schmelzpunkt 46°C) und Polyvinylbutyral in den Knetter eingebracht und während 40 Minuten geknetet. Der geknetete Körper wurde herausgenommen und pulverisiert, um eine formbare Zusammensetzung zu erhalten. Dann wurde diese bei einer Formungstemperatur von 150°C einem Spritzgießvorgang unterzogen, um einen geformten Körper mit 4 mm Dicke, 10 mm Breite und 60 mm Länge zu erhalten.

### Formbare Zusammensetzung

SUS316L-Pulver	100 Gewichtsteile	
Gesamtmenge an Bindemitteln	7,8 Gewichtsteile	60

# DE 199 25 197 A 1

## Bindemittelaufbereitung

Polyoxymethylen (Vikat-Erweichungstemperatur 157°C)	10,0 vol%
Polypropylen (Vikat-Erweichungstemperatur 150°C)	20,0 vol%
5 Polypropylenwachs (Viskosität beträgt nicht mehr als 100 mPa · s bei einer Vikat-Erweichungstemperatur von 157°C)	50,0 vol%
Polyvinyl-Butyral (Vikat-Erweichungstemperatur nicht höher als 80°C)	20,0 vol%

- 10 Die spritzgußgeformten Körper, die in den Beispielen 1 bis 3 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 erhalten wurden, wurden jeweils in einem Ofen gesetzt, wie in Fig. 1 gezeigt ist, erwärmt, wobei die Temperatur in dem Ofen bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 30°C/h von 50°C auf 260°C an einer Stickstoffatmosphäre von 5 Torr angehoben wurde, dann wurde die Temperatur mit einer Anstiegsgeschwindigkeit von 50°C/h von 260° auf 400°C angehoben und danach allmählich um 50 bis 400°C/h angehoben, und eine Sinterung wurde bewirkt bei den jeweils erreichten maximalen Temperaturen. In dem Ofen wurde der geformte Körper an seinen gesamten überliegenden Längsendbereichen auf einem Paar von Stützen 2, 3 wie Brückenträgern gestützt, und die Anwesenheit oder Abwesenheit von Defekten und die Größe der Verformung (Abweichung usw.) des geformten Körpers nach dem Sintern wurde beobachtet. Ergebnisse waren wie in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Maximale Sinter-temperatur	Anwesenheit von Defekten	Größe der Verformung
Beispiel 1	1,350°C	Nein	0,1 mm
30 Beispiel 2	1,350°C	Nein	0,1 mm
Beispiel 3	1,250°C	Nein	0,1 mm
35 Vergleichs-beispiel 1	1,350°C	Blasen und Risse	10 mm oder mehr
Vergleichs-beispiel 2	1,350°C	Blasen und Risse	10 mm oder mehr
40 Vergleichs-beispiel 3	1,350°C	Blasen und Risse	10 mm oder mehr

Zufriedenstellende geformte Körper wurden in den obigen Vergleichsbeispielen 1 bis 3 nicht erhalten, während solche in den Beispielen 1 bis 3 keine Abnormitäten hatten und daher wurden sie sorgfältig gesintert bei einer maximalen Temperatur von nicht mehr als 1500°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

	Anwesenheit von Defekten im gesinterten Körper	Restlicher Kohlenstoffgehalt des gesinterten Körpers	Relative Dichte
55 Beispiel 1	Nein	60 ppm	97%
60 Beispiel 2	Nein	40 ppm	96%
65 Beispiel 3	Nein	60 ppm	96%

# DE 199 25 197 A 1

Anhand der Ergebnisse der Beispiele und Vergleichsbeispiele ist ersichtlich, daß in dem Fall der Vergleichsbeispiele 1 und 2, da davon ausgegangen wird, daß Formungsdefekte aus der Abwesenheit von Polyoxymethylen und Polypropylen resultieren, festzustellen ist, daß ① die erste Komponente (a) des organischen Bindemittels ein Polyoxymethylen sein sollte, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht niedriger als 150°C ist, und ② die zweite Komponente (b) ein Polypropylen sein sollte, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht niedriger als 130°C ist, und in dem Fall des Vergleichsbeispiels 3, da angenommen wird, daß Defekte aus der übermäßig hohen Viskosität des Polypropylen-Waxes resultieren, welches die Komponente (c) ist, ist festzustellen, daß ③ die Viskosität der organischen Verbindung, welche die dritte Komponente (c) ist, nicht mehr als 200 mPa · s bei der Vikat-Erweichungstemperatur der ersten Komponente (a) betragen sollte. Weiterhin ist es als ein bekanntes Erfordernis betreffend diesen Typ von Zusammensetzung leicht verständlich, daß ④ es erforderlich ist, daß die Vikat-Erweichungstemperatur des thermoplastischen Harzes, welches die vierte Komponente (d) ist, nicht höher ist als die der zweiten Komponente (b).

Betreffend die Komponenten des organischen Bindemittels ist in Tabelle 3 ein Beispiel gezeigt, bei welchem die organische Verbindung (c) in der Zusammensetzung des Beispiels 1, bei dem SUS316L als ein Metallpulver verwendet wird, allein aus Paraffinwachs besteht, wobei die Verhältnisse der Komponenten verändert werden.

Tabelle 3

## Volumen (vol%) Metallpulver: SUS316L

Aufbereitung	Prozentuale Zugabe aller Bindemittel	Prozentuale Zugabe der Bindemittelzusammensetzung			
		a: Polyoxymethylen (Vikat-Erweichungspunkt: nicht niedriger als 150°C)	b: Polypropylen (Vikat-Erweichungspunkt nicht niedriger als 130°C)	c: Paraffinwachs (Viskosität bei 157°C: nicht mehr als 100 mPa · s)	d: Polyvinyl-Butyral (Vikat-Erweichungspunkt: 120°C)
Beispiel 4	40 vol%	20 vol%	20 vol%	50 vol%	10 vol%
Beispiel 5	40 vol%	15 vol%	25 vol%	50 vol%	15 vol%
Beispiel 6	40 vol%	10 vol%	20 vol%	55 vol%	15 vol%
Vergleichsbeispiel 4	72 vol%	20 vol%	20 vol%	50 vol%	10 vol%
Vergleichsbeispiel 5	60 vol%	3 vol%	37 vol%	50 vol%	10 vol%
Vergleichsbeispiel 6	60 vol%	20 vol%	5 vol%	60 vol%	15 vol%
Vergleichsbeispiel 7	25 vol%	20 vol%	20 vol%	50 vol%	10 vol%

Bei den obigen Verhältnissen wurden für die Beispiele 4 bis 6 keine Defekte wie Risse und Blasen in dem geformten Körper, dem entbundenen Körper und dem gesinterten Körper beobachtet.

Beim Vergleichsbeispiel 4 traten eine Verformung und Blasenbildung während des Entbindevorgangs auf. Dies bedeutet, daß, da die prozentuale Zugabe des Bindemittels mit 72 vol% übermäßig hoch ist, die gesamte Komposition ihre Eigenschaften als eine wesentliche organische Bindemittelphase zeigt, wobei die plastische Verformung überall erscheint.

Beim Vergleichsbeispiel 5 trat die Verformung während des Entbindevorgangs auf. In diesem Fall wird angenommen, daß die Ursache darin besteht, daß, während die prozentuale Zugabe des Bindemittels so relativ hoch wie 60 vol% ist, das Polyoxymethylen, welches zur Erhöhung der Festigkeit des geformten Körpers mehr als die gesamte Menge der Bindemittel beiträgt, in einer abnorm geringen Menge von 3 vol% vorliegt.

Beim Vergleichsbeispiel 6 wurden Luftblasen und Risse während des Spritzgießvorgangs erzeugt. Es wird angenommen,

men, daß der Grund hierfür sich aus dem Umstand ergibt, daß, da das Polypropylen, welches dem geformten Körper Zähigkeit verleiht, in einer geringen Menge von nur 5 vol% vorliegt, das Wachs während des Formens ausschwitzt.

Beim Vergleichsbeispiel 7 konnte das Metallpulver nicht in der diesem hinzugefügten organischen Verbindung dispergieren. Dies ergibt sich daraus, daß die prozentuale Zugabe von organischen Bindemitteln mit 25 vol% extrem klein ist.

5 Nach allem zeigen diese Ergebnisse, daß der Prozentsatz des dem Metallpulver zugegebenen organischen Bindemittels und die Verhältnisse der Komponenten des organischen Bindemittels, innerhalb der geeigneten Bereiche sind.

Wie insoweit beschrieben wurde, ermöglicht es die spritzgußfähige Metallpulverzusammensetzung nach der Erfindung, anders als die herkömmliche, einen entbundenen Körper in gutem Zustand in kurzer Zeit zu erhalten, welcher keine Verformung sowie keine Risse, Blasen usw. nach dem Entbindevorgang aufweist. Als eine Folge kann ein gesinterter Körper, welcher in seiner dimensional Genauigkeit überlegen ist, in einer kurzen Zeit erhalten werden.

#### Patentansprüche

1. Spritzgießfähige Metallpulverzusammensetzung, welche ein Metallpulver und ein organisches Bindemittel aufweist, worin die Komponenten, welche das organische Bindemittel bilden, sind:
  - a. Polyoxymethylen mit einer Vikat-Erweichungstemperatur  $A \geq 150^{\circ}\text{C}$ ,
  - b. Polypropylen mit einer Vikat-Erweichungstemperatur  $B \geq 130^{\circ}\text{C}$ ,
  - c. eine organische Verbindung, deren Viskosität bei der Vikat-Erweichungstemperatur A nicht mehr als 200 mPa · s beträgt, und
  - d. ein thermoplastisches Harz, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht höher als B ist.
2. Spritzgießfähige Metallpulverzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein organisches Bindemittel mit den Komponenten (a), (b), (c) und (d) in einer Menge von 30 bis 60 vol% zu einem Metallpulver hinzugefügt wird, wobei die Verhältnisse der Komponenten des organischen Bindemittels a: 5 bis 20 vol%, b: 10 bis 40 vol%, c: 40 bis 80 vol%, d: 5 bis 30 vol% sind.
3. Spritzgießfähige Metallpulverzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung, welche die Komponente (c) ist, eine oder mehrere Substanzen sind, die aus der Gruppe bestehend aus Fettsäureestern, Fettsäureamiden, Phthalsäureestern, Paraffinwachs, Polyäthylenwachs, Polypropylenwachs, Kar-naubawachs, Montanwachs, Urethanwachs, Maleinsäureanhydrid-Denaturierungswachs und Polyglykol-Verbindungen ausgewählt sind.
4. Spritzgießfähige Metallpulverzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Harz, welches die Komponente (d) ist, aus einer oder mehreren Substanzen besteht, die aus der Gruppe bestehend aus Polyäthylen, amorphen Polyolefinen, Äthylenvinylacetat-Copolymer, Acrylharz, Polyvinyl-Butyralharz und Glycidyl-Methacrylatharz ausgewählt ist.
5. Verfahren zum Spritzgießen und Sintern von Metallpulver, welches die Schritte des Spritzgießens einer spritzgießfähigen Zusammensetzung, welche aus einem Metallpulver und einem organischen Bindemittel, bestehend aus
  - a. Polyoxymethylen mit einer Vikat-Erweichungstemperatur  $\geq 150^{\circ}\text{C}$ ,
  - b. Polypropylen mit einer Vikat-Erweichungstemperatur  $B \geq 130^{\circ}\text{C}$ ,
  - c. einer organischen Verbindung, deren Viskosität bei der Vikat-Erweichungstemperatur A nicht mehr als 200 mPa · s beträgt, und
  - d. ein thermoplastisches Harz, dessen Vikat-Erweichungstemperatur nicht höher als B ist,
 Einbringen des sich ergebenden geformten Körpers in einen Sinterofen, Erwärmen des geformten Körpers bei einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 5 bis  $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$  auf Behandlungstemperaturen zwischen 50 und  $600^{\circ}\text{C}$  und auf Drücke von 0,1 bis 500 Torr, wobei die Temperatur dann für eine weitere Erwärmung mit einer Temperaturanstiegsgeschwindigkeit von 50 bis  $400^{\circ}\text{C}/\text{h}$  angehoben wird, bis ein gesinterter Metallkörper bei einer Sintertemperatur von 900 bis  $1500^{\circ}\text{C}$  erhalten wird, aufweist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- Leerseite -

Fig. 1

